



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06219732 A**(43) Date of publication of application: **09 . 08 . 94**

(51) Int. Cl. **C01F 7/00**  
**C01G 9/00**  
**C01G 53/00**  
**C08K 3/26**  
**C08L 23/28**  
**C08L 27/06**

(21) Application number: **05024717**(22) Date of filing: **20 . 01 . 93**(71) Applicant: **KYOWA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **NOSU TSUTOMU**  
**EGARA YOSHIYUKI**  
**HIRAISHI WATARU**

(54) **PERCHLORATE ION-TYPE HYDROTALCITE  
 COMPOUND AND HALOGEN-CONTAINING  
 RESIN COMPOSITION**

halogen-containing resin.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject compound exhibiting excellent heatresistance and delamination resistance as a stabilizer for a halogen-containing resin by adding a group II a metal salt of perchloric acid to an aqueous slurry of a hydrotalcite compound and drying the produced mixture.

**CONSTITUTION:** An aqueous slurry containing 1mol of a hydrotalcite compound expressed by formula  $[M^{2+}$  is Mg, Ca, Ni, Cu and/or Zn;  $0 < x < 0.5$ ;  $0 \leq m \leq 2$ ) is incorporated under agitation with 0.2-1.0mol of a group II a metal salt of perchloric acid. The generation of carbon dioxide gas is extremely slow because the reaction slowly proceeds. Accordingly, the reaction system may be heated at 60-80°C keeping the pH to 7.0-10.0. The reaction time is  $\leq 30$ min. The obtained slurry is dried as it is by evaporating to dryness or by spray-drying. A halogen-containing resin (e.g. polyvinyl chloride) having remarkably improved high-temperature moldability and discoloration resistance and improved delamination resistance can be produced by adding 0.2-10 pts.wt. of the obtained perchlorate ion-type hydrotalcite compound to 100 pts.wt. of a



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-219732

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/00	C	9040-4G		
C 0 1 G 9/00	B			
53/00	A			
C 0 8 K 3/26				
C 0 8 L 23/28	K E D	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-24717

(22)出願日 平成5年(1993)1月20日

(71)出願人 000162489

協和化学工業株式会社  
香川県高松市屋島西町305番地

(72)発明者 野須 勉

香川県高松市岡本町1637-1

(72)発明者 永柄 義幸

香川県高松市屋島西町2473-4

(72)発明者 平石 亘

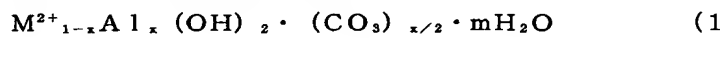
香川県高松市三谷町1992

(74)代理人 弁理士 小林 正明

(54)【発明の名称】 過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物および含ハロゲン樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 成形加工および使用時の色調悪化を防止し、かつ高温、例えば220℃での成形加工が容易に行えるハイドロタルサイト類化合物、および該ハイドロタルサイト類化合物を配合した含ハロゲン樹脂組成物を提供す



のハイドロタルサイト類化合物を含有する水性スラリーに対し過塩素酸のIIa属の金属塩を添加する工程、

(b) 前工程で得られた混合生成物を乾燥する工程、

る。

【構成】 工程(a)および(b)から得られた過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物、(a)式(1)

および該ハイドロタルサイト類化合物を配合した含ハロゲン樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 工程 (a) および (b) から得られた過\*



〔式中、 $M^{2+}$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ および $Zn$ からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の2価金属イオンを表し、 $x$ および $m$ はそれぞれ次の数を満足する、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 〕のハイドロタルサイト類化合物1モルを含有する水性スラリーに対し過塩素酸のIIa属の金属塩を0.2～1.0モルの比率で添加する工程、

(b) 前工程で得られた混合生成物を乾燥する工程。

【請求項2】 含ハロゲン樹脂100重量部と請求項1記載の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物0.2～1.0重量部とからなる含ハロゲン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物および該方法で得られた化合物を含有する含ハロゲン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性、耐発色性を著しく改善し、金属面との剥離性を改善する含ハロゲン樹脂安定剤として適した過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物および該化合物を配合した含ハロゲン樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】含ハロゲン樹脂は元来熱的に不安定である。例えば成形時の加熱、使用時の太陽光線等による温度上昇または紫外線等により、主として脱ハロゲン化水素に起因する分解反応が生ずる。このため加工品の機械的特性の低下、色調等の悪化を招くこととなる。従来から、これらの熱や光による変色劣化を防ぐため種々の安定剤が提案されてきた。例えば、 $Cd-Ba$ 系、 $Pb$ 系、 $Ba-Zn$ 系、 $Ca-Zn$ 系の化合物、あるいは有機錫系化合物等である。さらには各種安定化助剤も提案されてきた。例えば、多価アルコール類、エポキシ化合物、有機リン化合物、フェノール系酸化防止剤、 $\beta$ -ジケトン化合物等である。しかしこれらの安定剤、安定化助剤は、高価であったり、 $Cd$ 、 $Pb$ 等の重金属を含ん※



〔式中、 $M^{2+}$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ および $Zn$ からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の2価金属イオンを表し、 $x$ および $m$ はそれぞれ次の数を満足する、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 〕のハイドロタルサイト類化合物1モルを含有する水性スラリーに対し過塩素酸のIIa属の金属塩を0.2～1.0モルの比率で添加する工程、

(b) 前工程で得られた混合生成物を乾燥する工程とから得られた過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物を提供する。さらに本発明は含ハロゲン樹脂100重量部と上記過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物0.2～1.0重量部とからなる含ハロゲン樹脂組

\* 塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物、

(a) 式 (1)

(1)

※だものが多く、毒性面に問題があったりした。

【0003】近年ハイドロタルサイト類化合物の含ハロゲン樹脂用安定剤としての使用が提案されている(特公昭58-46146号公報)。ハイドロタルサイト類化合物は、ハロゲン捕捉能力に優れ、また捕捉したハロゲンをその構造の中に取り込み不活性化し、400℃付近まで安定であるという利点、さらには無毒性であるという利点を有している。しかしハイドロタルサイト類化合物を含ハロゲン樹脂に配合すると、樹脂を赤色系に着色させるという欠点をも有している。また含ハロゲン樹脂加工業においては、生産能率を向上させるため、成形加工の時間を短縮したいという要望が強い。時間短縮は、通常より高い温度での加工を要求するものであり、このため熱安定剤の高性能化、すなわち耐熱安定性、耐着色性、耐酸化性等に対する要望はますます強いものとなっている。

【0004】ハイドロタルサイト類化合物において、その欠点である着色を防止するため、 $Zn$ 、 $Pb$ および $Cd$ 系の有機酸塩または有機錫化合物を併用した安定剤あるいはこれを配合した樹脂組成物も提案されているが、これらにおいても高い温度での加工に対しては十分満足できるものではない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、含ハロゲン樹脂用安定剤であるハイドロタルサイト類化合物の欠点を解決し、成形加工および使用時の色調悪化を防止し、かつ高温、例えば220℃での成形加工が容易に行え、かつ金属面からの剥離性を改善できるハイドロタルサイト類化合物を提供する。さらに本発明は、上記ハイドロタルサイト類化合物を配合した上記特性を有する含ハロゲン樹脂組成物を提供する。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 式 (1)

(1)

成物を提供する。

【0007】本発明者らは、ハイドロタルサイト類化合物の水性スラリーに過塩素酸のIIa属の金属塩またはその水溶液を添加し、蒸発乾固することにより過塩素酸イオン型のハイドロタルサイト類化合物が得られることを見いだした。得られたこの過塩素酸イオン型化合物を含ハロゲン樹脂の安定剤として用いた場合、成形加工時および加工品の使用期間中での色調の悪化を著しく改善し、特に高温、例えば220℃でも成形加工が容易であり、すなわち優れた熱安定性を保つことができ、また剥離性が改善されることを見いだした。

【0008】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサ

イト類化合物は次のようにして得られる。ハイドロタルサイト類化合物の水性スラリーを攪拌下に過塩素酸のII a 属の金属塩を添加し、イオン交換反応を進める。この際のpHは7.0~10.0である。イオン交換反応は徐々に進行するため、水性スラリーを60~80℃に加熱し、反応を促進することが好ましい。この時の炭酸ガスの発生は反応速度が遅いため、微細な発泡として僅かに見える程度であった。また過塩素酸のII a 属の金属塩の水溶液を用意し、この中にハイドロタルサイト類化合物の粉末または水性スラリーを添加してもよい。II a 属の金属としては、Mg、Ca、Sr、Ba等が例示される。

【0009】上記イオン交換反応を進めるにあたり、ハイドロタルサイト類化合物を例えばステアリン酸やオレイン酸のアルカリ金属塩のような高級脂肪酸アルカリ金属塩、ラウリルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩のような高級アルキルアールスルホン酸アルカリ金属塩等の界面活性剤で表面処理したものを用いることもできる。

【0010】上記反応は、反応pHが7.0~10.0であるため、ハイドロタルサイト構造の基礎であるブルーサイト構造が破壊されることなくイオン交換反応を進めることができる。一方過塩素酸を用いてイオン交換反応を進めると、反応pHが1.5~2.5と低いため、ブルーサイト構造が一部破壊される。過塩素酸のII a 属の金属塩の添加量は、ハイドロタルサイト類化合物1モルに対し0.2~1.0モルであり、0.2モルよりも少ないと含ハロゲン樹脂に適用したとき、成形加工および使用時の色調改善に効果がなく、また1.0モルより多いと逆に含ハロゲン樹脂を劣化させる傾向がある。また過塩素酸の酸化作用による爆発の危険性が高くなり、好ましくない。

【0011】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の製造方法をさらに詳細に述べる。

(1) ハイドロタルサイト類化合物は、特公昭46-2280号公報、特公昭47-32198号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭48-29477号公報、特公昭51-29129号公報、特公昭58-46146号公報等に開示された方法で得られるCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類化合物の乾燥物または水性スラリーである。

(2) CO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類化合物を水性スラリーとし、攪拌下に過塩素酸のII a 属金属塩の所定量を添加する。過塩素酸塩は水溶液として添加してもよい。

(3) 添加後、イオン交換反応は徐々に進行するので炭酸ガスの発生速度は極めて遅い。反応を促進させるため、60~80℃に加熱してもよい。イオン交換反応はpH7~10の弱アルカリ側で行われ、反応時間は30分以上、好ましくは60分以上である。

(4) 得られたスラリーは、そのまま蒸発乾固あるいは

は噴霧乾燥する。

【0012】得られた過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物は、強酸である過塩素酸を用いるのとは異なり、結晶の基礎構造をなすブルーサイト層の侵食がない。反応機構は明瞭ではないが、次のようになるものと推定される。例えばCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類に所定量のBa(C1O<sub>3</sub>)水溶液を加えると、BaCO<sub>3</sub>の溶解度がその過塩素酸塩と比較して極めて小さく、このためCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類からCO<sub>3</sub>イオンが徐々に引き抜かれ、替わって過塩素酸イオンがハイドロタルサイト類に吸収されると考えられる。得られた物をX線回折装置で調べると、CO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類とC1O<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類の両者が存在した。またBa(C1O<sub>3</sub>)の量を多くすると、C1O<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類の量が増加した。また過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の製造原料過塩素酸塩として他の金属塩、例えばAl、Fe、Cu、Zn等の過塩素酸塩を適用することもできる。

【0013】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物を所定量配合した含ハロゲン樹脂は、高温成形適性、耐発色性が著しく改善され、かつ剥離性が改善される。本発明に用いる含ハロゲン樹脂としては、次のものが例示される。ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の含ハロゲン樹脂および上記含ハロゲン樹脂とポリエチレン、ポリプロピレン等のα-オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィンおよびこれらの共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体との共重合体、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体とのブレンド品。

【0014】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物には、従来公知の各種添加剤を併用して安定剤とすることもできる。各種添加剤としては、例えば

窒素等含有の非金属系安定剤、有機錫系安定剤、有機酸金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属の塩基性無機酸塩、β-ジケトン類、エポキシ系安定剤、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、充填剤、有機亜リン酸エステル、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、滑剤、蛍光剤、防カビ剤、殺菌剤、難燃剤、光劣化剤、加工助剤、離型剤、顔料等が例示される。以下実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。各例において、部および%はとくにことわりのない限りそれぞれ重量部および重量%を意味する。

#### 【0015】実施例1

CO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類化合物（特公昭58-46146号公報記載の方法で製造）を10%水性スラリーに調整し、その500gを容積1リットルのビーカーに入れ、80℃に加熱し、強制攪拌を実施した。これに過塩素酸のマグネシウム塩、カルシウム塩またはバリウム塩の粉末または水溶液を表1の配合比となるように所定量約1分で添加した。つづいて60分間攪拌を継続した。添加時から終了時点でのpHは7.5~9.5であり、炭酸ガスの発生は殆ど認められなかった。得ら

\*れたスラリーを蒸発乾固、粉碎後200メッシュの金網で濾過し、試験用試料とした。

【0016】試料は粉末型X線回折にかけたところ、過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物と炭酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物との混合物であった。イオン交換量は、過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物のX線による回折線強度（位置2θ=19.5°付近）をaとし、炭酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の回折線強度（位置2θ=11.6°付近）をbとし、a/bで表示した。結果を表1に示す。

#### 【0017】比較例1

炭酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物そのものを試料R-1とした。過塩素酸のIIa属金属塩の代わりに過塩素酸を用いた他は実施例1と同様に操作して得られた試料を試料R-2、R-3とした。また炭酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物と過塩素酸のIIa属金属塩とを粉末状で混合したものを試料R-4、R-5とした。各試料のX線による回折線強度を実施例1と同様の方法で表示した。結果を表1に示す。

#### 【0018】

表1

	ハイドロタルサイト 類化合物	過塩素酸 塩類	過塩素酸 塩添加量	回折強度 a/b
実施例1				
S-1	Mg <sub>3</sub> ZnAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.6モル	1.0
S-2	Mg <sub>4</sub> ZnAl <sub>12</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.0モル	3.8
S-3	Mg <sub>5.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.3モル	0.3
S-4	Mg <sub>5.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6モル	1.2
比較例1				
R-1	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	—	—	0
R-2	Mg <sub>3</sub> ZnAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub>	2.0モル	7.5
R-3	Mg <sub>3</sub> ZnAl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub>	1.2モル	1.5
R-4	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO ·5H <sub>2</sub> O	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6モル	0
R-5	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.6モル	0

#### 【0019】実施例2

実施例1および比較例1で得られた試料を、ポリ塩化ビニル※

※ニル樹脂に下記配合比で配合し、熱安定性、耐発色性、剥離性および使用時の耐熱性を評価した。

ポリ塩化ビニル（重合度1300）	100部
DOP	50部
ステアリン酸バリウム	0.5部
ステアリン酸亜鉛	0.3部
試料（実施例1または比較例1の試作品）	2.0部

【0020】上記配合物を8インチロールで170℃、5分間混練し、厚さ1.0mmの試験用ロールシートを作成した。得られたロールシートを、縦横4cmの試験片とし、ステンレス板上に乗せ、220℃ギャオープンにて耐熱試験を実施し、発色性や黒化前の剥離性を調べた。試験結果を表2に示す。

【0021】試験方法：剥離性は耐熱試験で黒化まで進むと全試料とも非常に悪くなる。このため、黒化直前の試料を乗せたステンレス板を取り出し冷却した後、竹ベ\*

\*らで剥がし、その剥離性を評価した。耐熱性は黒化または黒点発生までの時間(分)で評価した。発色性は加熱後10分目の着色程度を目視により評価した。使用時の耐熱性は120℃のギャオープン中にロールシートの試験片を吊し、耐熱性(黒化または黒点発生までの日数)、発色性(120℃ギャオープン中2日目の色調)を評価した。

## 【0022】

表2

試料No.	220℃黒化 時間(分)	剥離性	220℃ 10分色調	120℃黒化 時間(日)	120℃ 2日色調
S-1	40	◎	淡黄色	24	淡黄色
S-2	35	◎	無色	20	淡黄色
S-3	40	○	淡黄緑色	21	淡黄緑色
S-4	40	◎	淡黄色	23	淡黄褐色
R-1	40	△	赤褐色	12	赤褐色
R-2	15	△	淡黄色	12※	淡黄色
R-3	25※	○	淡黄色	16※	淡黄色
R-4	30※	○	黄褐色	17※	赤黄色
R-5	30※	○	黄褐色	17※	赤黄色

注：剥離性 ◎：非常に良い、○：良い、△：劣る  
黒化 ※印は黒点発生。

## 【0023】実施例3

含ハロゲン樹脂組成物において通常使用されるBa-Zn系複合安定剤と本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物を併用すると相乗効果が認められる。この相乗効果を明らかにするため次の実験を実施した。下記配合の樹脂組成物を8インチロールで160℃、10分間混練し、厚さ0.7mmの試験用ロールシートを ※30

※作成した。このシートの各特性について、実施例2試験方法により評価した。

ポリ塩化ビニル(重合度700)

50部

ABS

50部

Ba-Zn系複合安定剤(アデカアーガス(株)製、“RUP-14”)2部

試料(実施例1または比較例1の試作品)

配合量

は表3に示す。

## 【0024】

表3

試料No.	配合量 (部)	220℃黒化 時間(分)	220℃ 10分色調	120℃黒化 時間(日)	120℃ 2日色調
S-1	5	70	淡黄色	28	無色
S-2	0.3	50	無色	19	無色
S-3	0.5	55	淡緑色	20	淡緑色
S-4	1	60	無色	20	無色
	0	40	無色	12	無色
R-1	0.5	45	褐色	13	黄褐色
R-4	0.5	45※	黄褐色	17※	淡黄色

注：※印は黒点発生。

## 【0025】

【発明の効果】本発明によれば含ハロゲン樹脂安定剤として優れた耐熱性、耐発色性、剥離性を示す過塩素酸イ★

★オン型ハイドロタルサイト類化合物および該ハイドロタルサイト類化合物を配合した上記特性を示す含ハロゲン樹脂組成物が提供される。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物は次のようにして得られる。ハイドロタルサイト類化合物の水性スラリーを攪拌下に過塩素酸のIIa属の金属塩を粉末または水溶液で添加し、イオン交換反応を進める。この際のpHは7.0～10.0である。水性スラリーを60～80℃に加熱し、反応を促進してもよい。この時の炭酸ガスの発生は反応速度が遅いため、微細な発泡として僅かに見える程度であった。また過塩素酸のIIa属の金属塩の水溶液を用意し、この中にハイドロタルサイト類化合物の粉末または水性スラリーを添加してもよい。IIa属の金属としては、Mg、Ca、Sr、Ba等が例示される。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】本発明の過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の製造方法をさらに詳細に述べる。

(1) ハイドロタルサイト類化合物は、特公昭46-2280号公報、特公昭47-32198号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭48-29477号公報、特公昭51-29129号公報、特公昭58-46146号公報等に開示された方法で得られるCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類化合物の乾燥物または水性スラリーである。

(2) CO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類化合物を水性スラリーとし、攪拌下に過塩素酸のIIa属金属

塩の所定量を添加する。過塩素酸塩は水溶液として添加してもよい。

(3) 添加後、イオン交換反応は徐々に進行するので炭酸ガスの発生速度は極めて遅い。反応を促進させるため、60～80℃に加熱してもよい。過塩素酸のIIa金属塩の添加後はpH7～10の弱アルカリ側である。

(4) 得られたスラリーは、そのまま蒸発乾固あるいは噴霧乾燥する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】得られた過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物は、強酸である過塩素酸を用いるのとは異なり、結晶の基礎構造をなすブルーサイト層の侵食がないと思われる。反応機構は明瞭ではないが、次のようになるものと推定される。例えばCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類に所定量のBa(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>水溶液を加えると、BaCO<sub>3</sub>の溶解度がその過塩素酸塩と比較して極めて小さく、このためCO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類からCO<sub>3</sub>イオンが徐々に引き抜かれ、替わって過塩素酸イオンがハイドロタルサイト類に吸収されると考えられる。得られた物をX線回折装置で調べると、CO<sub>3</sub>イオン型ハイドロタルサイト類とClO<sub>4</sub>イオン型ハイドロタルサイト類の両者が存在した。またBa(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の量を多くすると、ClO<sub>4</sub>イオン型ハイドロタルサイト類の量が増加した。そして、用いる過塩素酸塩の種類によっては、得られる過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の吸湿性を低く抑える。特にCa(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>で反応したものは吸湿性が少ない。また過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物の製造原料過塩素酸塩として他の金属塩、例えばAl、Fe、Cu、Zn等の過塩素酸塩を適用することもできる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月15日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

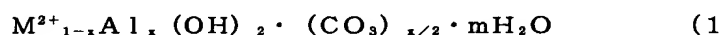
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項1】 工程(a)および(b)から得られた過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物、

(a) 式(1)



)

[式中、M<sup>2+</sup>は、Mg、Ca、Ni、CuおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種以上の2価金属イオンを表し、xおよびmはそれぞれ次の数を満足する、0<x<0.5、0≤m≤2]のハイドロタルサイト類化合物1モルを含有する水性スラリーに対し過塩素

酸のIIa属の金属塩を0.2～1.0モルの比率で添加する工程、

(b) 前工程で得られた混生成物を乾燥する工程。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】



1)

〔式中、 $M^{2+}$ は、Mg、Ca、Ni、CuおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種以上の2価金属イオンを表し、 $x$ および $m$ はそれぞれ次の数を満足する、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 2$ 〕のヒドロタルサイト類化合物1モルを含有する水性スラリーに対し過塩素酸のIIa属の金属塩を0.2～1.0モルの比率で添加する工程、

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 式(1)

(b) 前工程で得られた混合生成物を乾燥する工程とから得られた過塩素酸イオン型ヒドロタルサイト類化合物を提供する。さらに本発明は含ハロゲン樹脂100重量部と上記過塩素酸イオン型ヒドロタルサイト類化合物0.2～10重量部とからなる含ハロゲン樹脂組成物を提供する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年12月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】



表 1

	ハイドロタルサイト 類化合物	過塩素酸 塩類	過塩素酸 塩添加量	回折強度 a/b
実施例 1				
S-1	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.6 モル	1.0
S-2	$\text{Mg}_4\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.0 モル	3.8
S-3	$\text{Mg}_{5.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	0.3 モル	0.3
S-4	$\text{Mg}_{5.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0.6 モル	1.2
S-5	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	0.6 モル	0.9
比較例 1				
R-1	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	0
R-2	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HClO}_4$	2.0 モル	7.5
R-3	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HClO}_4$	1.2 モル	1.5
R-4	$\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	0.6 モル	0
R-5	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.6 モル	0

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

ポリ塩化ビニル（重合度1300）

DOP

ステアリン酸バリウム

ステアリン酸亜鉛

エポキシ化油

試料（実施例1または比較例1の試作品）

100部

50部

0.5部

0.3部

3.0部

2.0部

## 【0019】実施例2

実施例1および比較例1で得られた試料を、ポリ塩化ビニル樹脂に下記配合比で配合し、熱安定性、耐発色性、剥離性および使用時の耐熱性を評価した。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【0022】

【補正方法】変更

【補正内容】

表2

試料No.	220℃黒化	剥離性	220℃	120℃黒化	120℃
	時間(分)		10分色調	時間(日)	2日色調
S-1	40	◎	淡黄色	24	淡黄色
S-2	35	◎	無色	20	淡淡黄色
S-3	40	○	淡黄緑色	21	淡黄緑色
S-4	40	◎	淡黄色	23	淡黄褐色
S-5	40	◎	淡黄色	24	淡黄色
R-1	40	△	赤褐色	12	赤褐色
R-2	15	△	淡黄色	12※	淡黄色
R-3	25※	○	淡黄色	16※	淡黄色
R-4	30※	○	黄褐色	17※	赤黄色
R-5	30※	○	黄褐色	17※	赤黄色

注：剥離性 ◎：非常に良い、○：良い、△：劣る  
 黒化 ※印は黒点発生。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
 C08L 27/06

識別記号 庁内整理番号  
 KGL 9166-4J

FI

技術表示箇所